



TITLE:

Studies on the Syntheses and Properties of
Cycloparaphenylenes Having Heteroatom
Functionalities and New Topology(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Sun, Liansheng

CITATION:

Sun, Liansheng. Studies on the Syntheses and Properties of Cycloparaphenylenes Having Heteroatom Functionalities and New Topology. 京都大学, 2020, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2020-05-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k22661>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2021-05-24に公開

京都大学	博士（ 工学 ）	氏名	孫 連盛
論文題目	Studies on the Syntheses and Properties of Cycloparaphenylenes Having Heteroatom Functionalities and New Topology（ヘテロ元素官能基と新しいトポロジーを有するシクロパラフェニレンの合成と物性に関する研究）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、新しい物性や機能の開拓が期待できるヘテロ元素官能基と新しいトポロジーを有するシクロパラフェニレン（CPP）誘導体の合成と物性に関する結果について述べており、5章から成り立っている。</p> <p>第1章では、大量合成を志向した CPP および誘導体の新しい合成法の開発と、ここで得られた CPP のデバイス化について述べている。すなわち、白金錯体を用いてシリル基で保護したシクロヘキサジエンジオール骨格を有する五環性ユニットを選択的に環状二量化した後、H_2SnCl_4 によりシクロヘキサジエンジオールを還元的に芳香族化することで、[10]CPP（なお、[]の中の数字は CPP を構成するパラフェニレン単位の数である）およびそのテトラアルコキシ誘導体のグラムスケールでの合成に成功した。さらに、得られた誘導体の有機溶媒への高い溶解性を利用し、非晶薄膜およびデバイスの作製に成功し、CPP の電荷輸送特性の測定に初めて成功した。</p> <p>第2章では、テトラアルコキシ CPP 誘導体の酸化種の合成とアルコキシ置換基が CPP ジカチオンの電子状態に及ぼす効果について述べている。すなわち、酸化剤の量を適切に制御することで、対応するラジカルカチオンとジカチオンとが選択的に合成できることが吸収スペクトルより示唆された。さらに、置換基の無い[10]CPP ジカチオンは室温程度以下では面内芳香族性を示す閉殻電子構造分子であったのに対し、テトラアルコキシ[10]CPP ジカチオンは低温においても一重項ビラジカル性を持つ、開殻電子構造分子であることが ESR, NMR および理論計算から強く示唆された。これは、電子供与性のアルコキシ基がビラジカルを安定化したためであると考えられ、極性効果による熱励起ビラジカル種を安定化した初めての例である。</p> <p>第3章では、アルコキシ CPP を出発原料とした変換反応による、多置換 CPP の選択的合成法の開発について述べている。アルコキシ基として 3-ブテニルオキシ基を選ぶことで、その選択的な脱保護によりヒドロキノン体の生成と、そのトリフラート化によりテトラトリフラート体を高収率で得ることに成功した。さらに、遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応により、様々な四置換、および二置換 CPP の合成に成功した。さらに、テトラトリフラート体と直鎖パラフェニレンとの競争反応により、歪んだ CPP 骨格が酸化的付加に対して高い反応性を示すことを明らかにした。</p> <p>第4章では、ヒドロキノン（HQ）CPP とベンゾキノン（BQ）CPP の酸化還元による可逆的相互変換と、それに連動したホスト機能の開拓について述べている。すなわち、適切な酸化剤及び還元剤を選ぶことで、HQ 体と BQ 体の間で酸化・還元による定量的な相互変換が行えることを明らかにした。さらに、HQ 体と BQ 体の両方がフラーレン（C_{60}, C_{70}）のホストとなる一方、その相互作用は HQ 体の方が BQ 体よりも 30 倍程度高かった。このため、フラーレン共存下で HQ 体と BQ 体との変換を行うと、これに連動してフラーレンの取り込みと排出が行われ</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	孫 連盛
<p>ることを明らかにした。すなわち、この系が刺激応答性のホスト-ゲストシステムであることを明らかにした。</p> <p>第 5 章では、新しいトポロジーを持つ CPP 誘導体の合成について述べている。1,5-ジブromo-2,4-ジヨードベンゼンと CPP 合成で用いられている五環性ユニットとのクロスカップリング反応と、H_2SnCl_4 を用いた芳香族化により、二重縮環構造を持つ CPP 誘導体を合成することに成功した。さらに、その酸化種について実際の合成を検討すると共に、理論計算による電子状態の予測を行った。その結果、ジカチオンではビラジカル性の寄与が大きくなるなど、興味深い電子状態の変化の可能性を理論的に明らかにした。</p> <p>以上、本論文は、CPP やその誘導体の新しい方法を提供するのみならず、CPP をはじめとした π 共役分子の基礎化学研究や、それら分子に基づく新しい機能性材料の開発に基礎的知見を提供するものである。</p>			

氏 名

孫 連盛

(論文審査の結果の要旨)

シクロパラフェニレン (CPP) やその誘導体は、カーボンナノチューブやフラーレンの最小構成単位であるとともに、近年盛んに研究が展開されていることから、新しい有機材料として様々な用途での利用の可能性が広がっている。本論文では、新しい物性や機能の開拓が期待できるヘテロ元素官能基と新しいトポロジーを有する CPP 誘導体の設計、合成と、基礎物性の解明を通して、CPP 誘導体の機能性材料としての有用性を明らかにしたものである。得られた主な成果は以下のとおりである。

従来では困難であった大量合成を可能にする、新しい CPP 誘導体の合成法の開発を行い、市販の試薬から比較的簡便に、アルコキシ基を持つ CPP 誘導体をグラムスケールで合成することに成功した。また、アルコキシ誘導体の酸化種の合成について検討を行い、その高酸化状態において、電子供与性のアルコキシ基に由来する高いラジカル性が発現する可能性を明らかにした。さらに、アルコキシ体の脱保護によるヒドロキノン体の合成に成功し、続く、トリフラート化とパラジウム触媒を用いたクロスカップリング反応により、様々な四置換と二置換 CPP 誘導体を合成することに成功した。さらに、ヒドロキノン体の酸化還元によるベンゾキノン体との相互変換に成功するとともに、これらがフラーレンの酸化還元応答性ホスト分子として作用することを明らかにした。

新しいトポロジーを有する CPP 誘導体の合成を目的に、二重縮環構造を持つ CPP 誘導体を設計、合成した。単結晶 X 線構造解析より二重縮環構造を確認し、さらに、そのジカチオン種の合成を検討し、トポロジーの違いが、CPP のジカチオン状態における芳香族性やビラジカル性などの物性に及ぼす効果を明らかにした。

以上、本論文は、ヘテロ元素官能基と新しいトポロジーを有する CPP 誘導体の合成と機能開拓を通して、当該分野の発展に寄与したのみならず、分子設計に基づく新しい有機材料の開発に知見を提供するものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 2 年 4 月 21 日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、(2021 年 5 月 23 日までの間) 当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 年 月 日以降